



REC'D 07 MAY 2003

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 FEV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE**

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

bis, rue de Saint Pétersbourg
100 Paris Cedex 08
téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

Réservé à l'INPI

12 FEV 2002

69 INPI LYON

0201686

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

12 FEV. 2002

Des références pour ce dossier

(facultatif) PM 02002

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

AVENTIS CROPS SCIENCE S.A.
Département Propriété Industrielle
14/20, rue Pierre Baizet
B.P. 9163
F - 69263 LYON CEDEX 03

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé de purification de l'acroléine

DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

DEMANDEUR

☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Nom ou dénomination sociale

AVENTIS ANIMAL NUTRITION S.A.

Prénoms

Forme juridique

S.A.

N° SIREN

Code APE-NAF

Adresse

Rue

42, avenue Aristide Briand

Code postal et ville

92160

ANTONY

Pays

France

Nationalité

Française

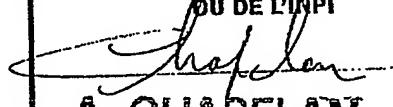
N° de téléphone (facultatif)

33 4 72 85 22 89

N° de télécopie (facultatif)

33 4 72 85 28 43

Adresse électronique (facultatif)

REMISE DES DÉPOS DATE 12 FEB 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0201686 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			PM 02002		
6 MANDATAIRE					
Nom			MERIGEALT		
Prénom			Shona		
Cabinet ou Société			AVENTIS CROPSCIENCE S.A.		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			LCO48B		
Adresse	Rue	14/20, rue Pierre Baizet			
	Code postal et ville	69009	LYON		
N° de téléphone (facultatif)		33 4 72 85 22 89			
N° de télécopie (facultatif)		33 4 72 85 28 43			
Adresse électronique (facultatif)					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée			
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>			
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) MERIGEALT Shona AVENTIS CROPSCIENCE S.A. Département Propriété Industrielle			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  A. CHAPELAN		

Procédé de Purification de l'Acroléine

5 Le domaine de la présente invention est celui de la fabrication de l'acroléine en tant que produit intermédiaire ou produit final. Il concerne, en particulier, la purification de l'acroléine d'une phase aqueuse d'acroléine. L'invention relève également du domaine de la fabrication de l'AMTP, c'est-à-dire de l'Aldéhyde 3-(méthylthio)propionique.

10 L'acroléine est une matière première, dont une utilisation majeure à l'échelle industrielle est la synthèse de l'AMTP par réaction d'acroléine avec du méthylmercaptan.

Les procédés mettant en œuvre la fabrication de l'acroléine sont bien connus. Ces procédés comprennent généralement une étape de réaction d'oxydation du propylène et/ou du propane.
15 Un produit brut à base d'acroléine peut être ainsi obtenu. Ce produit brut se présente généralement sous la forme d'un mélange gazeux comprenant de l'acroléine en une proportion généralement supérieure à 10% en poids, des gaz inertes tels que de l'azote, de l'oxygène, du monoxyde et du dioxyde de carbone, du propylène, du propane, de l'eau, et des sous-produits de réaction tels que des acides, des aldéhydes, des alcools, et d'autres composés. Des
20 traitements ultérieurs sont donc nécessaires pour éliminer certains des composés du produit brut et pour isoler de l'acroléine purifiée.

Le produit brut à base d'acroléine subit généralement un premier traitement permettant d'éliminer des acides, tels que l'acide acrylique et l'acide acétique. Un deuxième traitement
25 permet ensuite d'absorber l'acroléine dans de l'eau, à l'aide d'une colonne d'absorption au fond de laquelle est recueillie une solution aqueuse d'acroléine. Cette solution subit ensuite une étape de purification pour isoler de l'acroléine purifiée à l'aide d'une ou plusieurs colonnes de distillation.

30 Souvent la purification de l'acroléine requiert l'utilisation de deux colonnes de distillation. La première colonne facultative permet de désoxygéner la solution et élimine les impuretés légères. La deuxième colonne est, quant à elle, opérée de façon à obtenir en tête de ladite colonne, et en particulier en sortie du condenseur, de l'acroléine liquide en concentration azéotropique.

35 Que ce soit avec une ou plusieurs colonnes de distillation, l'encrassement de ces colonnes constitue un problème souvent rencontré lors de la purification de l'acroléine. Cet encrassement se caractérise souvent par le dépôt d'une phase solide. Dans le cas particulier des procédés de purification mettant en œuvre deux colonnes, ces encrassements ont généralement lieu au niveau de la deuxième colonne qui est, par ailleurs, souvent utilisée dans
40 des conditions azéotropiques.

Ces dépôts engendrent une diminution progressive de l'efficacité de la distillation et conduisent à un bouchage partiel, voire complet, de la colonne de distillation. Ce problème oblige donc à arrêter fréquemment les installations de production de l'acroléine, afin
45 d'effectuer les travaux de maintenance qui s'imposent pour éliminer les dépôts dans la colonne ou les colonnes de distillation. Ces arrêts génèrent ainsi des coûts importants et une perte conséquente de la capacité des ateliers de production.

50 Le brevet français FR 2,201,275 décrit l'utilisation d'une colonne de distillation pour la purification de l'acroléine ayant des plateaux à grandes perforations sans tube de descente, et

ayant des parois chauffées de façon à éviter la condensation de liquide stagnant pouvant initier des points de polymérisation indésirables. Ce type de dispositif est efficace pour accroître la durée d'opération entre chaque arrêt de maintenance. Cependant, cette solution s'accompagne d'un coût d'investissement prohibitif et ne permet pas de supprimer la formation de dépôts solides susceptibles de s'accumuler à certains endroits de la colonne de distillation.

Le brevet américain US 2,766,192 décrit l'utilisation de l'hydroquinone en tant qu'inhibiteur de polymérisation en tête d'une colonne de distillation pour la purification de l'acroléine. L'hydroquinone est pourtant connue pour être efficace dans un environnement riche en oxygène. Cependant, l'oxygène est à éviter à cause des réactions de polymérisation qu'il peut engendrer quand il entre en contact avec de l'acroléine. De ce fait, l'application de l'hydroquinone en tant qu'inhibiteur et en absence d'oxygène a tendance à limiter la réactivité de ce dernier ainsi que son efficacité à réduire les encrassements.

La présente invention vise donc un procédé pour purifier de l'acroléine, en minimisant les encrassements de la colonne de distillation utilisée, et ceci de façon simple, peu coûteuse et plus sécuritaire.

Il a donc été trouvé qu'en opérant une distillation d'une solution aqueuse d'acroléine avec des conditions opératoires particulières, il était possible de palier aux inconvénients liés à l'encrassement.

La présente invention a donc pour objet un procédé continu de purification de l'acroléine dans lequel :

- on alimente une solution aqueuse d'acroléine dépourvue de gaz difficilement condensable, dans une colonne de distillation équipée à sa base d'au moins un bouilleur et sa tête d'au moins un condenseur,
- on soutire à la base de la colonne de distillation un mélange comprenant essentiellement de l'eau,
- on soutire en tête de la colonne de distillation un mélange comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau,
- on refroidit, dans le condenseur, le mélange soutiré en tête de colonne de distillation, à température permettant d'obtenir d'une part, un condensât aqueux, et d'autre part, une quantité substantielle d'un mélange gazeux riche en acroléine, et
- on isole de l'acroléine purifiée dans le mélange gazeux riche en acroléine.

La présente invention a également pour objet un procédé continu, ainsi qu'une installation, de fabrication de l'AMTP, c'est-à-dire de l'Aldéhyde 3-(méthylthio)propionique.

Les procédés de fabrication de l'AMTP de l'art antérieur impliquent généralement une réaction chimique de l'acroléine liquide avec du méthylmercaptan en présence généralement de catalyseur. Ces procédés nécessitent souvent un ou plusieurs stockages intermédiaires d'acroléine liquide. Ceci peut présenter un problème de sécurité lié aux caractéristiques de l'acroléine, en particulier, sa polymérisation, sa forte toxicité et son inflammabilité.

Pour répondre à ce problème de sécurité, d'autres procédés ont été développés par exemple dans US 422 5 516 et US 431 9 047.

Ils décrivent une purification partielle du mélange gazeux contenant l'acroléine pour éliminer en particulier les acides. Le flux gazeux ainsi purifié ne contenant qu'une quantité limitée

d'acroléine diluée dans les off-gaz de la réaction, est mis en réaction avec le MSH, dans un contacteur gaz/liquide.

5 Dans ce cas, les off-gaz entraînent une perte substantielle d'acroléine et d'AMTP par stripping. De plus, les off-gaz contenant ces fractions acro et AMTP nécessitent des traitements spécifiques et onéreux pour supprimer les odeurs et respecter la législation sur les rejets.

10 Pour répondre d'une part, au problème de sécurité, lié au stockage d'acro liquide et d'autre part, éviter des pertes de rendement par stripping de l'AMTP et le traitement onéreux de l'effluent gazeux, il a été trouvé qu'il était intéressant de mettre en œuvre le procédé de purification de l'acroléine décrit précédemment et de fabriquer de l'AMTP en faisant réagir l'acroléine gaz purifiée obtenue par ledit procédé avec du méthylmercaptan. Ainsi, la réaction de fabrication de l'AMTP peut être mise en œuvre directement à partir de l'acroléine purifiée gazeuse et dépourvue de gaz difficilement condensable. Ce mode de fonctionnement permet ainsi d'éliminer tout stockage intermédiaire d'acroléine liquide, résous ainsi le problème de sécurité évoqué précédemment ainsi que les pertes d'AMPT et d'acroléine lieu stripping des incondensables.

20 La présente invention vise donc un procédé continu, ainsi qu'une installation, pour la fabrication de l'AMTP comprenant une étape de purification de l'acroléine selon le procédé de purification de l'acroléine décrit ci-dessus.

25 Les figures 1 et 2 représentent, de manière non limitative, un dispositif de purification de l'acroléine, ainsi qu'une installation pour la fabrication de l'AMTP mettant en œuvre le procédé de l'invention.

La figure 1 illustre schématiquement un dispositif de purification de l'acroléine selon l'invention.

30 La figure 2 illustre schématiquement une installation de fabrication de L'AMTP selon l'invention.

La présente invention est décrite de manière plus détaillée dans ce qui suit.

35 Le procédé de l'invention est mis en œuvre par distillation d'une solution aqueuse d'acroléine dépourvue de gaz difficilement condensables, c'est-à-dire un mélange comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau.

40 Par gaz difficilement condensables, on entend tout gaz ne pouvant pas être condensé dans les conditions de purification selon le procédé de l'invention. Ces gaz ne peuvent généralement être condensés qu'à des températures bien au-dessous de 100°C. A titre d'exemple, ces gaz difficilement condensables peuvent être de l'azote, du propylène, du propane ou de l'oxygène, qui sont généralement présent dans le flux de la synthèse d'acroléine.

45 Les gaz difficilement condensables on été éliminés dans notre procédé lors d'une étape préalable d'absorption de l'acroléine dans l'eau.

La solution aqueuse d'acroléine, c'est-à-dire le mélange d'alimentation de la colonne de distillation, peut avoir une concentration en acroléine supérieure à 1% et de toute façon

inférieure ou égale à une concentration correspondant à la limite de solubilité de l'acroléine dans l'eau.

- 5 La solution aqueuse d'acroléine a, de préférence, une concentration en acroléine inférieure ou égale à la limite de solubilité de l'acroléine dans l'eau, par exemple 5% en poids.

10 La colonne de distillation est également équipée à sa base d'un bouilleur ayant pour fonction de vaporiser, au moins partiellement, la solution aqueuse d'acroléine. Les conditions opératoires du bouilleur sont conventionnelles. La température dans le bouilleur peut être maintenue, dans le cas d'une colonne de distillation opérée à la pression atmosphérique, à une valeur allant de 100 à 130°C, de préférence de 100 à 120°C, spécialement de 102 à 110°C. L'homme de l'art saura adapter ces conditions de température selon que l'on travaille sous vide ou sous pression.

- 15 Selon l'invention, on soutire à la base de la colonne de distillation un mélange comprenant essentiellement de l'eau. Ce mélange soutiré peut néanmoins avoir une concentration en acroléine inférieure à 0,1% en poids, de préférence inférieure à 0,05% en poids, spécialement inférieure à 0,01% en poids.

20 Selon la présente invention, la solution aqueuse d'acroléine est purifiée dans une colonne de distillation, à la tête de laquelle est soutiré un mélange comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau. Ce mélange gazeux est ensuite, dans un premier temps, refroidi de manière à obtenir un condensât et une quantité substantielle d'un mélange gazeux riche en acroléine. Dans un deuxième temps, de l'acroléine purifiée est isolée dans le mélange gazeux riche en acroléine. Le refroidissement du mélange soutiré en tête de colonne et l'isolement de l'acroléine purifiée constituent deux étapes essentielles du procédé de l'invention, ces étapes pouvant intervenir simultanément ou consécutivement.

30 Selon l'un de ces aspects essentiels, le mélange soutiré en tête de la colonne de distillation est donc refroidi dans un condenseur de manière à obtenir un condensât et une quantité substantielle d'un mélange gazeux riche en acroléine.

35 Par "quantité substantielle" on entend que l'acroléine se retrouve en grande partie dans le mélange gazeux plutôt que dans le condensât. Il peut être considéré que plus de 50%, de préférence plus de 70%, spécialement plus de 90% de la quantité massique d'acroléine initialement contenu dans le mélange gazeux soutiré en tête de colonne se retrouve, après refroidissement purifié, sous forme gazeuse.

40 Un tel mélange gazeux riche en acroléine peut être obtenu par un choix judicieux de la température de refroidissement du condenseur. Le choix de cette température doit être évidemment effectué en tenant compte de la valeur d'autres paramètres physiques tels que, par exemple, la pression.

45 Ainsi, selon un mode particulier de la présente invention, si la colonne de distillation est maintenue à une pression P, la température dans le condenseur doit être maintenue à une valeur T selon l'équation $T > 21,28 \cdot P + 32,9$. Par exemple si P est 1 atm, T est $> 53^\circ\text{C}$, P est 2 atm, T est $> 75^\circ\text{C}$.

La colonne est avantageusement maintenue à la pression atmosphérique, ce qui impose de maintenir une température dans le condenseur à une valeur supérieure à 54°C, de préférence allant de 55 à 70°C, spécialement allant de 60 à 65°C.

- 5 Selon un autre aspect essentiel, l'acroléine purifiée est isolée dans le mélange gazeux riche en acroléine, ce dernier ayant été obtenu par refroidissement du mélange gazeux soutiré en tête de colonne de distillation.

10 Le verbe isoler doit être interprété de manière très générale. Selon l'invention, on entend par isoler un produit dans un mélange le fait de fractionner ou de prélever au moins une partie dudit mélange.

15 De préférence, l'acroléine purifiée est obtenue par isolement de la totalité du mélange gazeux riche en acroléine. Dans ce cas, l'acroléine purifiée peut être isolée par simple séparation du mélange gazeux riche en acroléine d'une part et du condensât d'autre part. Cette séparation peut avoir lieu dans un condenseur vertical dans lequel le condensât ruisselle le long des parois internes dudit condenseur. L'acroléine purifiée peut être ensuite isolée par un conduit débouchant dans la partie supérieure du condenseur, contenant le mélange gazeux riche en acroléine.

20 L'acroléine purifiée se présente généralement sous la forme d'un mélange comprenant essentiellement de l'acroléine en faible teneur en eau. La purification porte principalement sur une réduction significative de la teneur en eau. Généralement, l'acroléine purifiée présente un niveau de pureté, en terme de concentration en poids d'acroléine, égal à celui du mélange gazeux riche en acroléine dans lequel il est isolé.

25 De manière avantageuse, en ajustant la température de condensation, l'acroléine purifiée peut avoir une concentration en acroléine allant de 86 à 95% en poids, de préférence de 88 à 94% en poids, spécialement de 90 à 93% en poids.

30 Selon un mode avantageux de la présente invention, on réintroduit, au moins partiellement, le condensât dans la colonne de distillation. De préférence, le condensât est réintroduit totalement en tête de la colonne de distillation.

35 Afin de réduire encore plus les encrassements, la solution d'acroléine peut avantageusement avoir subi une étape préalable de désoxygénation avant d'être alimentée dans la colonne de distillation. Cette désoxygénation peut être effectuée par une mise sous vide de la solution d'acroléine.

40 De même, il peut être envisagé d'utiliser une colonne de distillation ayant des plateaux à grandes perforations sans tube de rétrogradation et ayant des parois chauffées de façon à éviter la condensation de liquide stagnant pouvant initier des points de polymérisation indésirables. Cependant cette possibilité peut se révéler coûteuse et inutile, vues les améliorations apportées par le procédé de la présente invention.

45 Il peut être également envisagé de pulvériser une solution d'hydroquinone dans la partie supérieure du condenseur et/ou en tête de la colonne de distillation.

Les avantages du procédé de purification selon la présente invention sont de permettre :

- d'obtenir de l'acroléine en phase gaz avec un degré de pureté élevé sans nécessité d'arrêts de l'unité pour éliminer les encrassements de la colonne et du condenseur suite à la polymérisation de l'acro.
- minimiser les besoins de frigories au niveau du condenseur,
- 5 - éviter la nécessité d'un stockage d'acroléine liquide et permettre donc de minimiser les encours de ce produit très toxique, inflammable et dangereux.

10 Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé continu de fabrication de l'AMTP, c'est-à-dire l'Aldéhyde 3-(méthylthio)propionique. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend une étape de purification de l'acroléine selon le procédé décrit précédemment.

15 L'AMTP est un produit intermédiaire pour la fabrication de la méthionine ou du HMBA, c'est-à-dire de l'acide 2-Hydroxy-4-(Méthyle Thio) Acide butanoïque. La méthionine est un acide aminé essentiel permettant de compléter les carences de l'alimentation animale. L'HMBA fourni une source de méthionine qui est couramment utilisée comme supplément de méthionine dans la formulation d'aliments pour animaux. L'AMTP est communément requis pour la fabrication de HMBA ou de méthionine.

20 Selon un mode préférentiel de l'invention, le procédé continu de fabrication de l'AMTP est caractérisé en ce que

- on réalise une oxydation en phase vapeur du propylène à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut à base d'acroléine,
- on élimine des acides contenus dans le produit brut obtenu à l'étape précédente,
- 25 - on absorbe avec de l'eau le produit obtenu à l'étape précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse d'acroléine et séparée des off-gaz.
- on purifie ladite solution grâce au procédé de purification de l'acroléine décrit précédemment, de façon à obtenir un flux de l'acroléine purifiée gazeuse, et
- on fait réagir l'acroléine gazeuse purifiée obtenue à l'étape précédente avec du MSH,
- 30 c'est-à-dire un méthylmercaptan, de façon à obtenir l'AMTP.

35 Le produit brut à base d'acroléine obtenu à la première étape du procédé de fabrication de l'AMTP se présente généralement sous la forme d'un mélange gazeux comprenant de l'acroléine en une proportion supérieure à 5%, de préférence 10%, des gaz inertes tels que de l'azote, de l'oxygène, du monoxyde et du dioxyde de carbone, du propane, du propylène, de l'eau, et des sous produits de réaction tels que des acides, des aldéhydes, des alcools, et d'autres composés.

40 Ce produit brut est ensuite traité, lors d'une deuxième étape, de façon à éliminer, par n'importe quels moyens, des acides, tels que, par exemple, l'acide acrylique et l'acide acétique.

45 Le produit brut ainsi traité peut être, lors d'une troisième étape du procédé, mis en contact avec de l'eau refroidie dans une colonne d'absorption, afin de recueillir à la base de ladite colonne une solution aqueuse d'acroléine, et en tête, un flux d'off-gaz ne contenant que des traces d'acroléine. Les gaz non condensables peuvent être entièrement éliminés ou partiellement recyclés du procédé d'oxydation du propylène.

Les étapes d'oxydation, d'élimination des acides et d'absorption à l'eau peuvent être conformes à celles du procédé décrit dans le brevet américain US 6,057,481.

50

La quatrième étape du procédé de fabrication de l'AMTP consiste à purifier la solution aqueuse d'acroléine selon le procédé de purification décrit précédemment. Selon ce procédé de purification, on alimente, dans un premier temps, une colonne de distillation avec une solution aqueuse d'acroléine qui est dépourvue de gaz difficilement condensable

5

En ce qui concerne la cinquième étape du procédé de fabrication de l'AMTP, c'est-à-dire la réaction de l'acroléine purifiée avec le MSH, il peut être envisagé d'utiliser de l'acroléine sous forme liquide ou gazeuse.

10

Selon un mode avantageux de la présente invention, la synthèse de l'AMTP est effectuée entre du MSH liquide ou gazeuse et de l'acroléine purifiée maintenue en phase gazeuse. L'avantage de ce mode réside, dans la simplification du procédé, et en particulier dans le fait d'éviter des stockages intermédiaires d'acroléine liquide qui seraient préjudiciables en termes de sécurité.

15

La réaction de l'acroléine purifiée avec le MSH pour obtenir l'AMTP peut être réalisée selon les procédés décrits dans les brevets américains US 4,225,516 et US 4,319,047.

20

Un avantage de la présente invention est de permettre la synthèse de l'AMTP, en utilisant une source d'acroléine purifiée maintenue sous forme gazeuse.

25

Un autre avantage de ce procédé original qui utilise de l'acroléine sous forme de gaz mais dilué par des gaz difficilement condensables, est d'éviter l'entraînement de composés soufrés et d'acro qui nécessitent un traitement onéreux et génère des pertes de rendement substantielles.

30

Un autre objet de la présente invention porte sur un dispositif de purification de l'acroléine comprenant

- une conduite d'alimentation d'une solution aqueuse d'acroléine dépourvue de gaz difficilement condensable,
- une colonne de distillation alimentée par la conduite d'alimentation,
- une conduite de soutirage en tête de la colonne de distillation,
- un condenseur alimenté par la conduite de soutirage et muni d'un moyen de refroidissement, afin de maintenir la température à des valeurs permettant d'obtenir un condensât et une quantité substantielle d'un mélange gazeux riche en acroléine, et
- une conduite d'évacuation du condenseur permettant d'isoler de l'acroléine purifié dans le mélange gazeux riche en acroléine.

35

40

Le condenseur est, de préférence, vertical pour permettre un écoulement par ruissellement le long de ces parois internes. Le condenseur est, en particulier, muni

- d'un orifice d'évacuation du condensât situé au-dessous d'un niveau de condensât accumulé à la base du condenseur,
- d'un orifice d'évacuation de l'acroléine purifié situé au-dessus dudit niveau de condensât, et
- de deux conduites d'évacuation reliées à chacun desdits orifices.

45

L'invention porte également sur une installation pour la fabrication de l'AMTP comprenant

- un réacteur permettant d'obtenir un produit brut à base d'acroléine,
- un dispositif d'élimination des acides alimenté grâce à une conduite d'alimentation en produit brut à base d'acroléine,

50

- un dispositif d'absorption à l'eau de l'acroléine alimenté grâce à une conduite d'alimentation en produit brut à base d'acroléine dépourvu d'acides,
 - un dispositif pour la purification de l'acroléine alimenté grâce à une conduite d'alimentation par une solution aqueuse d'acroléine, et
 - 5 - un réacteur de fabrication de l'AMTP alimenté grâce à une conduite d'alimentation de l'acroléine purifiée et d'une conduite d'alimentation en MSH,
- caractérisée en ce que le dispositif pour la purification de l'acroléine est conforme à celui décrit précédemment.

10 De préférence, la conduite d'alimentation du réacteur de fabrication de l'AMTP est reliée directement à la conduite d'évacuation du condenseur du procédé de purification.

Les dispositifs de l'invention sont décrits ci-après, de manière plus détaillée, en faisant référence aux figures 1 et 2.

15 La figure 1 illustre, de façon schématique et non limitative, un dispositif de purification de l'acroléine conforme à la présente invention.

20 Ce dispositif comprend une colonne de distillation 1 alimentée par une solution aqueuse d'acroléine par l'intermédiaire d'une conduite d'alimentation 2. La colonne de distillation 1 comporte une base 3 équipée d'un bouilleur non représenté sur la figure. Au niveau de cette base 3, un mélange comprenant essentiellement de l'eau est soutiré par l'intermédiaire d'une conduite de soutirage 4. La colonne de distillation comporte, dans sa partie supérieure, une tête 5 qui est reliée à une autre conduite de soutirage 6.

25 Le dispositif de purification représenté à la figure 1 comprend également un condenseur 7, ce dernier étant alimenté par l'intermédiaire de la conduite de soutirage 6 disposée en tête 5 de la colonne de distillation 1. Le condenseur 7 est représenté schématiquement par une enceinte 8 et par une conduite 9 (représentée par une flèche) destiné à la circulation d'un fluide réfrigérant. L'enceinte 8 du condenseur 7, contient dans sa partie inférieure le condensât 10 et dans sa partie supérieure le mélange gazeux riche en acroléine 11. Le condenseur 7 est également relié à une conduite d'évacuation 12 de l'acroléine purifiée. Cette conduite 12 débouche à l'intérieur de la partie supérieure de l'enceinte 8 contenant le mélange gazeux riche en acroléine. Cette configuration permet d'isoler l'acroléine purifiée dans ce même mélange gazeux riche en acroléine.

30 Le dispositif de purification, représenté à la figure 1, comporte également une conduite 13 permettant le recyclage dans la colonne de distillation du condensât 10 accumulé au fond de l'enceinte 8 du condenseur 7.

40 La figure 2 illustre de façon schématique et non limitative une installation pour la fabrication de l'AMTP conforme à la présente invention.

45 L'installation comporte un réacteur de fabrication de l'acroléine brute 101 alimenté par du propylène ou du propane, de l'air et de l'eau par l'intermédiaire de conduites représentées sous les références 102, 103, 104. Un produit brut à base d'acroléine est obtenu dans le réacteur 101 par oxydation catalytique du propylène ou du propane par l'air en présence d'eau. Une conduite 105 reliée au réacteur 101 permet de transférer ledit produit brut vers un dispositif d'élimination des acides 106.

50

Ce dispositif d'élimination des acides 106 est constitué par une colonne d'absorption à l'eau qui est alimentée d'une part, en produit brut à base d'acroléine par l'intermédiaire de la conduite 105, et d'autre part, en eau par une conduite 107. Un effluent liquide comprenant des acides est évacué à la base de cette colonne par une conduite d'évacuation 108. En tête de la colonne d'absorption 106, un effluent gazeux comprenant l'acroléine et dépourvu d'acide est transféré par l'intermédiaire d'une conduite 109 vers un dispositif d'absorption de l'acroléine 110.

Ce dispositif d'absorption de l'acroléine 110 est également une colonne d'absorption à l'eau qui est alimentée en produit brut à base d'acroléine dépourvu d'acide par l'intermédiaire de la conduite 109 et en eau par l'intermédiaire des conduites 111 et 112. Les effluents gazeux obtenus en tête du dispositif d'absorption à l'eau de l'acroléine 110 peuvent être partiellement recyclés dans le réacteur de fabrication de l'acroléine par l'intermédiaire d'une conduite 113 et 113 bis. Une solution d'acroléine comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau est transférée à la base de la colonne d'absorption 110 grâce à la conduite d'alimentation 2 vers un dispositif de purification de l'acroléine 114 conforme à celui représenté à la figure 1.

Le dispositif de purification 114 représenté à la figure 2 comprend donc

- la conduite d'alimentation en acroléine 2,
- la colonne de distillation 1 reliée à ladite conduite 2,
- le condenseur 7 relié à la tête de la colonne de distillation 1 par la conduite de soutirage 6 et muni d'un moyen de refroidissement afin de maintenir la température à des valeurs permettant d'obtenir un condensât et un mélange gazeux riche en acroléine,
- une conduite d'évacuation d'acroléine purifiée 13 isolée dans le mélange gazeux riche en acroléine, et
- une conduite 14 permettant le recyclage du condensât dans la colonne de distillation 1.

L'installation pour la fabrication de l'AMTP représentée à la figure 2 comprend également un réacteur de fabrication de l'AMTP 115 muni d'une conduite d'alimentation d'acroléine gazeuse purifiée, ladite conduite correspondant à la conduite d'évacuation 13. Le réacteur 115 est également alimenté par une conduite d'alimentation en MSH 116. L'AMTP produit est évacué par une conduite d'évacuation 117, solution catalyst entre via 118

Les exemples suivants permettent de comprendre l'intérêt de la présente invention.

Exemple 1

Cet exemple illustre un procédé de purification de l'acroléine de l'art antérieur pour lequel une seule colonne de distillation de 40 plateaux est utilisée. Cette colonne, maintenue à pression atmosphérique, était alimentée par une solution d'acroléine, comprenant 6 % en poids d'acroléine et 93,5 % en poids d'eau. Grâce à un bouilleur, la température à la base de la cette colonne était maintenue à une valeur de 110°C. En tête de cette colonne, un mélange azéotropique d'acroléine et d'eau fut soutiré et condensé totalement par l'intermédiaire d'un condenseur. L'acroléine purifiée ainsi obtenue avait une pureté de 95% en poids, les impuretés étant principalement constitués par de l'eau, 3%, et de l'acétaldéhyde, 1,5%. La production nominale en acroléine purifiée était de 70 tonnes par jour.

L'installation a fonctionné avec ces conditions opératoires pendant environ 3 à 4 semaines à son niveau nominal de production. Cette installation a dû ensuite être arrêtée pour nettoyer les plateaux et échangeurs de cette colonne.

5 Exemple 1 bis

10 Dans le but de minimiser les encrassements de la colonne utilisée à l'exemple 1, l'installation a été modifiée par l'adjonction d'un dégazage sous vide (20°C; 0,7 bar). Cette modification n'a pas permis de minimiser significativement les phénomènes d'encrassement observés précédemment.

Exemple 2

15 Cet exemple illustre un procédé de purification de l'acroléine intégré dans une installation pour la fabrication de l'AMTP selon la présente invention.

20 Un produit brut à base d'acroléine est produit en sortie d'un réacteur d'oxydation du propylène en acroléine en phase vapeur. Ce produit brut était constitué par un mélange gazeux ayant une température de 180°C et comprenant 63% en poids de gaz difficilement condensables (propane, azote, oxygène, propylène, CO, CO₂), 21% en poids d'eau, 12% en poids d'acroléine, 2% en poids d'acide acrylique et 2% d'autres composés.

Absorption des acides

25 Ce produit brut à base d'acroléine était introduit dans une unité pilote à raison de 20 kg/h au pied d'une colonne de refroidissement, équipée avec des plateaux à trous, maintenue à une pression de 121000 Pa. Un liquide refroidi comportant des acides et 1,3 % en poids d'acroléine était soutiré au pied de la colonne et maintenu à une température de 70.3°C. Les gaz soutirés en tête de colonne étaient ensuite refroidis à 4°C.

30

Absorption de l'acroléine

35 La phase gazeuse d'acide ainsi obtenu était ensuite introduit à la base d'une colonne d'absorption à l'eau avec un débit de 16,2 kg/h. Dans cette colonne d'absorption circulait un courant d'eau introduite à 4°C afin d'absorber l'acroléine. Les gaz difficilement condensables évoqués précédemment étaient évacués en tête de la colonne d'absorption en pied de colonne et obtenu une solution aqueuse d'acroléine à 6% en poids.

Purification de l'acroléine

40

45 La purification de la solution aqueuse d'acroléine était effectué selon le procédé de purification de l'invention à l'aide d'une seule colonne de distillation comportant un garnissage de type vrac. Cette colonne, maintenue à pression atmosphérique, était donc alimentée par une solution d'acroléine à 6% en poids d'acroléine. Grâce à un bouilleur, la température à la base de la colonne de distillation était maintenue à 105°C. La tête de la colonne était équipée d'un condenseur afin de refroidir le mélange soutiré en tête de colonne à 60°C. A cette température, un condensât et un mélange gazeux riche en acroléine étaient obtenus. Le condensât était réintroduit dans sa totalité en tête de colonne. De l'acroléine purifiée avec une pureté de 93% en poids (les 7% restant étant principalement de l'eau) était isolée par
50 prélèvement de la totalité du mélange gazeux riche en acroléine.

Après cinq semaines de marche, aucun encrassement n'a été observé sur le garnissage de la colonne de distillation.

5

Réaction de l'AMTP

10 Dans un réacteur bouclé avec recirculation d'AMTP, on introduit l'acroléine purifiée sous forme gazeuse, une quantité stœchiométrique de MSH liquide en présence de catalyseur.

Le rendement est pratiquement quantitatif. La présence d'une quantité d'eau apportée par l'acroléine ainsi purifiée ne présente aucune gêne en comparaison à de l'acroléine provenant de distillation ozeo

15

Il apparaît clairement que le procédé de purification selon la présente invention permet de diminuer considérablement les encrassements dans la colonne de distillation utilisée pour la purification de l'acroléine.

REVENDECATIONS

1. Procédé continu de purification de l'acroléine dans lequel :
 - 5 - on alimente une solution aqueuse d'acroléine dépourvue de gaz difficilement condensable, dans une colonne de distillation équipée à sa base d'au moins un bouilleur et sa tête d'au moins un condenseur,
 - on soutire à la base de la colonne de distillation un mélange comprenant essentiellement de l'eau,
 - 10 - on soutire en tête de la colonne de distillation un mélange comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau,
 - on refroidi, dans le condenseur, le mélange soutiré en tête de colonne de distillation, à température permettant d'obtenir d'une part, un condensât aqueux, et d'autre part, une quantité substantielle d'un mélange gazeux riche en acroléine, et
 - 15 - on isole de l'acroléine purifiée dans le mélange gazeux riche en acroléine.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'acroléine a une concentration en acroléine inférieure ou égale à la limite de solubilité de l'acroléine dans l'eau.
- 20 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la colonne de distillation est maintenue à une pression P et, en ce que la température dans le condenseur est maintenue à une valeur T selon l'équation $T > 21,28 \cdot P + 32,9$.
- 25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la colonne est maintenue à la pression atmosphérique et la température dans le condenseur est maintenue à une valeur supérieure à 54°C, de préférence allant de 55 à 70°C, spécialement allant de 60 à 65°C.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acroléine purifiée est obtenue par isolement de la totalité du mélange gazeux riche en acroléine.
- 35 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'acroléine purifiée a une concentration en acroléine allant de 86 à 95% en poids, de préférence de 88 à 94% en poids, spécialement de 90 à 93% en poids.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que on réintroduit, au moins partiellement, le condensât dans la colonne de distillation.
- 40 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le condensât est réintroduit totalement en tête de la colonne de distillation.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'une solution d'hydroquinone est pulvérisée dans la partie supérieure du condenseur et/ou en tête de la colonne de distillation.
- 45 10. Procédé continu de fabrication de l'AMTP, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de purification de l'acroléine selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Procédé continu de fabrication de l'AMTP caractérisé en ce que
- on réalise une oxydation en phase vapeur du propylène à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut à base d'acroléine,
 - on élimine des acides contenus dans le produit brut obtenu à l'étape précédente,
 - 5 - on absorbe avec de l'eau le produit obtenu à l'étape précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse d'acroléine et séparée des off-gaz.
 - on purifie ladite solution grâce au procédé de purification de l'acroléine décrit précédemment, de façon à obtenir un flux de l'acroléine purifiée gazeuse, et
 - on fait réagir l'acroléine gazeuse purifiée obtenue à l'étape précédente avec du MSH,
 - 10 c'est-à-dire un méthylmercaptan, de façon à obtenir l'AMTP.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce qu'un moyen permettant d'éliminer préalablement les gaz difficilement condensables est mis en œuvre.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la réaction de l'AMTP est effectuée entre du MSH et de l'acroléine purifiée maintenue en phase gazeuse.
14. Dispositif de purification de l'acroléine comprenant
- une conduite d'alimentation d'une solution aqueuse d'acroléine dépourvue de gaz difficilement condensable,
 - une colonne de distillation alimentée par la conduite d'alimentation,
 - une conduite de soutirage en tête de la colonne de distillation,
 - 25 - un condenseur alimenté par la conduite de soutirage et muni d'un moyen de refroidissement, afin de maintenir la température à des valeurs permettant d'obtenir un condensât et une quantité substantielle d'un mélange gazeux riche en acroléine, et
 - une conduite d'évacuation du condenseur permettant d'isoler de l'acroléine purifié dans le mélange gazeux riche en acroléine.
15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que le condenseur est vertical
16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 et 15, caractérisé en ce que le condenseur est muni
- 35 - d'un orifice d'évacuation du condensât situé au-dessous d'un niveau de condensât accumulé à la base du condenseur,
 - d'un orifice d'évacuation de l'acroléine purifié situé au-dessus dudit niveau de condensât, et
 - de deux conduites d'évacuation reliées à chacun desdits orifices.
17. Installation pour la fabrication de l'AMTP comprenant
- un réacteur permettant d'obtenir un produit brut à base d'acroléine,
 - un dispositif d'élimination des acides alimenté grâce à une conduite d'alimentation en produit brut à base d'acroléine,
 - 45 - un dispositif d'absorption à l'eau de l'acroléine alimenté grâce à une conduite d'alimentation en produit brut à base d'acroléine dépourvu d'acides,
 - un dispositif pour la purification de l'acroléine alimenté grâce à une conduite d'alimentation par une solution aqueuse d'acroléine, et
 - un réacteur de fabrication de l'AMTP alimenté grâce à une conduite d'alimentation de l'acroléine purifiée et d'une conduite d'alimentation en MSH,
 - 50

11. Procédé continu de fabrication de l'AMTP caractérisé en ce que
- on réalise une oxydation en phase vapeur du propylène à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut à base d'acroléine,
 - on élimine des acides contenus dans le produit brut obtenu à l'étape précédente,
- 5 - on absorbe avec de l'eau le produit obtenu à l'étape précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse d'acroléine et séparée des off-gaz.
- on purifie ladite solution grâce au procédé de selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, de façon à obtenir un flux de l'acroléine purifiée gazeuse, et
 - on fait réagir l'acroléine gazeuse purifiée obtenue à l'étape précédente avec du MSH,
- 10 c'est-à-dire un méthylmercaptan, de façon à obtenir l'AMTP.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce qu'un moyen permettant d'éliminer préalablement les gaz difficilement condensables est mis en œuvre.
- 15 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la réaction de l'AMTP est effectuée entre du MSH et de l'acroléine purifiée maintenue en phase gazeuse.
- 20 14. Dispositif de purification de l'acroléine comprenant
- une conduite d'alimentation d'une solution aqueuse d'acroléine dépourvue de gaz difficilement condensable,
 - une colonne de distillation alimentée par la conduite d'alimentation,
 - une conduite de soutirage en tête de la colonne de distillation,
- 25 - un condenseur alimenté par la conduite de soutirage et muni d'un moyen de refroidissement, afin de maintenir la température à des valeurs permettant d'obtenir un condensât et une quantité substantielle d'un mélange gazeux riche en acroléine, et
- une conduite d'évacuation du condenseur permettant d'isoler de l'acroléine purifié dans le mélange gazeux riche en acroléine.
- 30 15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que le condenseur est vertical
16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 et 15, caractérisé en ce que le condenseur est muni
- 35 - d'un orifice d'évacuation du condensât situé au-dessous d'un niveau de condensât accumulé à la base du condenseur,
- d'un orifice d'évacuation de l'acroléine purifié situé au-dessus dudit niveau de condensât, et
 - de deux conduites d'évacuation reliées à chacun desdits orifices.
- 40 17. Installation pour la fabrication de l'AMTP comprenant
- un réacteur permettant d'obtenir un produit brut à base d'acroléine,
 - un dispositif d'élimination des acides alimenté grâce à une conduite d'alimentation en produit brut à base d'acroléine,
- 45 - un dispositif d'absorption à l'eau de l'acroléine alimenté grâce à une conduite d'alimentation en produit brut à base d'acroléine dépourvu d'acides,
- un dispositif pour la purification de l'acroléine alimenté grâce à une conduite d'alimentation par une solution aqueuse d'acroléine, et
 - un réacteur de fabrication de l'AMTP alimenté grâce à une conduite d'alimentation de
- 50 l'acroléine purifiée et d'une conduite d'alimentation en MSH,

caractérisée en ce que le dispositif pour la purification de l'acroléine est conforme au dispositif de l'une quelconque des revendications 14 à 16.

- 5 18. Installation selon la revendication 17, caractérisée en ce que la conduite d'alimentation du réacteur de fabrication de l'AMTP est reliée directement à la conduite d'évacuation du condenseur du dispositif de l'une quelconque des revendications 14 à 16.

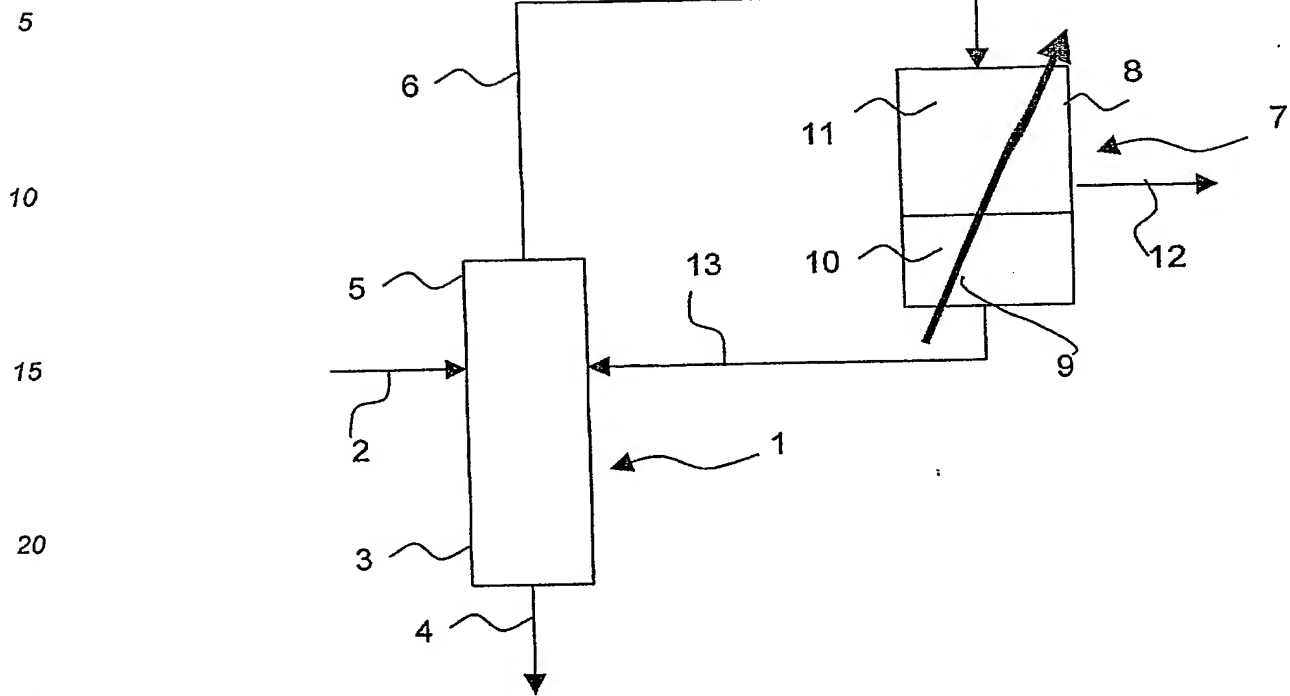


Figure 1

5

10

15

20

25

30

35

40

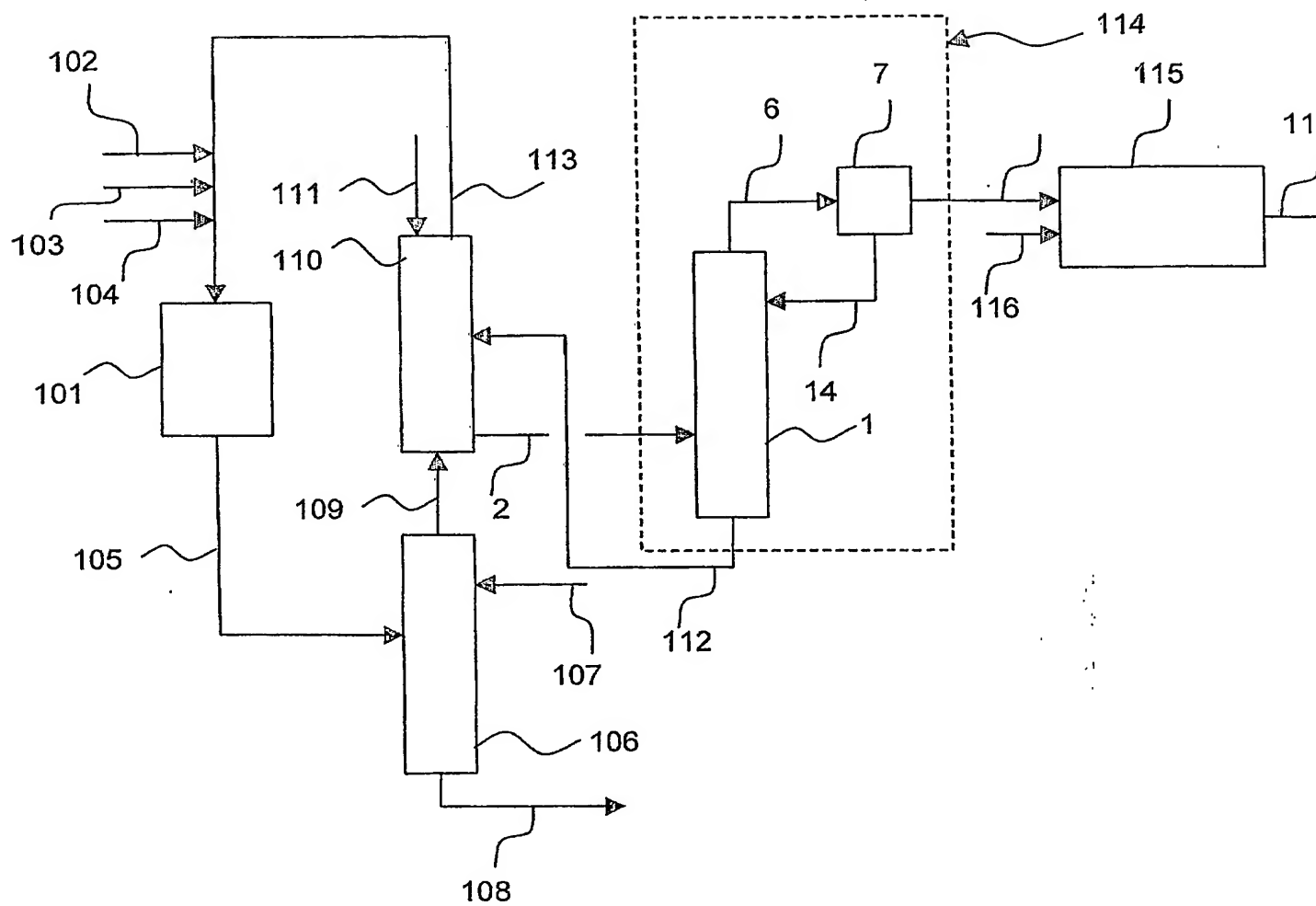


Figure 2

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PM 02002	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 1686	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) "Procédé de purification de l'acroléine"			
LE(S) DEMANDEUR(S) : AVENTIS ANIMAL NUTRITION S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GROS	
Prénoms		Georges	
Adresse	Rue	25 Rue du Jubilé	
	Code postal et ville	92160	ANTONY-FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GARRAIT	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	874 route du Bas Privas	
	Code postal et ville	69390	CHARLY - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		REY	
Prénoms		Patrick	
Adresse	Rue	Route de Clermont l'Hérault	
	Code postal et ville	34800	MOUREZE-FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Lyon, le 22 mai 2002 Shona MERIGEAULT			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.